第28卷 第5期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.5
2016年9月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2016

铁基牺牲阳极对17-4PH不锈钢的阴极保护

胡 毓[1,2] 杜见第[1] 李 婷[1] 丁冬雁[1]

1. 上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200240;
2. 西门子研究院 (中国) 上海 200082

摘要: 采用两种铁基牺牲阳极材料 (20CrMo和40CrMo) 对17-4PH不锈钢进行阴极保护,通过恒电流实验和自放电实验评估这两种牺牲阳极的保护效果,并用扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 分析17-4PH阴极实验后的表面形态和元素成分。结果表明:两种牺牲阳极对17-4PH不锈钢均有500 mV左右的驱动电位。20CrMo牺牲阳极具有比40CrMo更负的工作电位、更大的电流效率,20CrMo牺牲阳极表面均匀腐蚀。经过20CrMo阳极保护的17-4PH阴极表面形成的氧化产物含量更少。20CrMo对17-4PH不锈钢的保护效果更好。

关键词: 阴极保护 17-4PH不锈钢 铁基牺牲阳极 电化学性能

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)05-0391-06

Fe-based Sacrificial Anodes for Cathodic Protection of 17-4PH Stainless Steel

HU Yu[1,2], DU Jiandi[1], LI Ting[1], DING Dongyan[1]

1. Institute of Electronic Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China;
2. Siemens Corporate Technology, Shanghai 200082, China

Abstract: As sacrificial anode material for 17-4PH stainless steel, the cathodic protection performance of two Fe-based alloys 20CrMo and 40CrMo was evaluated by means of galvanostatic test and self-discharge test. Then the surface morphology of 17-4PH cathodes was characterized by scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS). Experimental result indicates that both the 20CrMo and 40CrMo anodes had a driving voltage around 500 mV. The 20CrMo sacrificial anode presented much stable and negative working potential and uniform corrosion rather than 40CrMo sacrificial anode. The 17-4PH cathode protected by 20CrMo had less rust product on its surface. In other word, the 20CrMo sacrificial anode has a better protective effect on 17-4PH stainless steel.

Key words: cathodic protection, 17-4PH stainless steel, Fe-based sacrificial anode, electrochemical property

1 前言

17-4PH不锈钢 (0Cr17Ni4Cu4Nb) 具有高强度、高韧性、高耐氧化性、高耐蚀性和优良的可加工性[1],广泛应用于航空航天、核工业、石油、化工工业等领域[2]。然而,在侵蚀性离子 (如Cl^-) 存在的条件下,17-4PH不锈钢往往会由于腐蚀破坏而失效[3-5]。

牺牲阳极的阴极保护是防止金属腐蚀的有效措施。不锈钢的自腐蚀电位较正,当采用传统的铝基、镁基或锌基牺牲阳极对其进行阴极腐蚀防护时,常常会由于牺牲阳极与被保护金属的电位差过大,造

定稿日期: 2016-02-26
基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项项目 (2012YQ15000105) 资助
作者简介: 胡毓,男,1977年生,硕士生
通讯作者: 丁冬雁,E-mail: dyding@sjtu.edu.cn,研究方向为电子材料和能源材料
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.385

成牺牲阳极消耗过快而引起原材料的浪费[6,7]；过大的电位差还可能使得牺牲阳极对阴极金属形成过保护，造成阴极析氢反应引起被保护金属氢脆而使得被保护金属过早失效破坏。铁基牺牲阳极具有对杂质不敏感、表面溶解均匀、电流效率高、消耗慢等优点[8]，可使不锈钢、铜合金、钛合金等电位较正的金属达到保护电位[9-11]。但铁基牺牲阳极对不锈钢，特别是17-4PH不锈钢阴极保护的报道较少。

本文采用20CrMo和40CrMo两种碳钢作为铁基牺牲阳极材料，对工业中广泛应用的17-4PH不锈钢进行阴极保护。通过恒电流实验和自放电实验研究了这两种牺牲阳极材料对17-4PH不锈钢的阴极保护效果。

2 实验方法

17-4PH不锈钢及牺牲阳极材料20CrMo和40CrMo主要成分如表1所示。实验试样均经砂纸打磨至1200#，超声清洗去油脂，然后用去离子水冲洗、吹干备用。实验采用CHI660C测试17-4PH不锈钢的Tafel极化曲线。采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为铂电极，工作电极为17-4PH不锈钢。实验环境介质为3.5%的NaCl水溶液。静置30 min后开始测试，扫描速率1 mV/s，扫描范围-500~300 mV，实验在室温下进行。

恒电流实验根据GB/T 17848-1999进行，实验装置见图1。阴极和阳极的面积比为10∶1，根据阳极面积计算电流密度为1 mA/cm^2，实验时间144 h，实验过程中测量记录阳极对于饱和甘汞电极的工作电位。实验前称量阳极试样的重量，实验结束后阳极经过超声震荡去除表面氧化物并称重。自放电实验的实验装置是由图1去除直流稳压电源及可调电阻箱改装后得到的，在实验过程中记录电流值，其余的实验条件与恒电流实验相同。实验后经扫描电镜 (FE-SEM Sirion 200) 观察阴极试样的表面形貌以及自放电实验去除腐蚀产物后的阳极表面形貌。采用能谱仪 (EDS，INCA OXFORD) 分析实验后17-4PH阴极表面的元素含量。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线测试

实验测得的17-4PH不锈钢极化曲线如图2所示。从图中可以看出，17-4PH不锈钢的自腐蚀电位为-0.151 V，而20CrMo和40CrMo的自腐蚀电位分别为-0.640和-0.659 V[12]，与17-4PH不锈钢的电位差分别为489和508 mV。可见这两种牺牲阳极材料与17-4PH不锈钢的电位差均在500 mV左右，驱动电位适宜，这就为选用这两种材料作为牺牲阳极对17-4PH不锈钢进行阴极保护提供了热力学上的可行性[13]。并且，这一驱动电位远小于铝基和镁基牺牲阳极的驱动电位[14,15]，铁基牺牲阳极的消耗远小于铝基和镁基牺牲阳极的消耗，故选用这两种铁基牺牲阳极保护17-4PH不锈钢理论上是可行的。

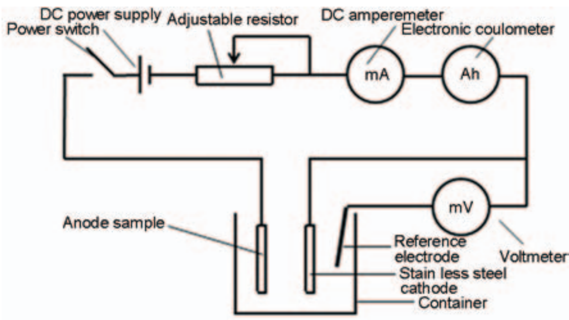


图1 恒电流实验的实验装置

Fig.1 Diagram of constant current electrochemical test

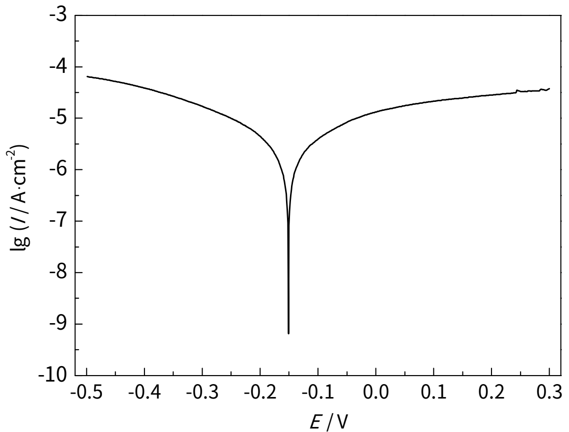


图2 17-4PH不锈钢的极化曲线

Fig.2 Polarization curve of 17-4PH stainless steel

表1 阴极和铁基阳极材料主要成分

Table 1 Main compositions of cathode and Fe-based sacrificial anodes

(mass fraction / %)

Sample	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe
17-4PH	≤0.07	≤1.00	≤1.00	15.50~17.5	3.00~5.00	---	0.15~0.45	Bal.
20CrMo	0.17~0.24	0.17~0.37	0.40~0.70	0.80~1.10	≤0.30	0.15~0.25	---	Bal.
40CrMo	0.35~0.45	0.17~0.37	0.40~0.70	1.00~1.50	≤0.30	0.15~0.25	---	Bal.

3.2 恒电流实验

图3为20CrMo和40CrMo恒电流保护17-4PH不锈钢的工作电位-时间曲线，可以看出，实验开始的5 h之内，20CrMo和40CrMo的工作电位均迅速负移，说明在实验刚开始时牺牲阳极处于活化阶段。对于20CrMo，在实验开始20 h后工作电位达到最低，-630 mV左右，其后工作电位基本稳定，电位无明显正移。而40CrMo在实验开始10 h后工作电位达到最低值，约-620 mV，其后工作电位趋于稳定，但当实验进行到90 h时，40CrMo牺牲阳极的工作电位迅速正移，其电位正移量最大约为20 mV。相比20CrMo，40CrMo牺牲阳极的工作电位稳定性较差，这可能是由于不均匀腐蚀造成的。

20CrMo和40CrMo在恒电流实验中的电化学性能参数如表2所示，其中，理论电容量根据20CrMo和40CrMo的化学成分计算[16]，电量由数字电量计读出，本实验采用高精度电子分析天枰 (精确到0.0001 g)。电流效率是衡量牺牲阳极性能的重要指标，为理论电容量与实际电容量之比，电流效率越高，输出电量越大。实验结果表明20CrMo具有更高的实际电容量，并且其电流效率更大，输出电量越大。

图4为17-4PH不锈钢在恒电流实验前的表面形貌，图5为17-4PH不锈钢在20CrMo和40CrMo恒电流保护实验后的阴极表面形貌。从图4和5中可以看出，17-4PH不锈钢表面基本保持了恒电流实验前的表面形态，仅出现少量的蚀坑，砂纸打磨的痕迹依然清晰可见。这一方面是因为不锈钢本身具有一定的抗蚀性，另一方面则是因为20CrMo和40CrMo通过恒电流实验对其起到了很好的保护作用。

图6为17-4PH不锈钢在20CrMo和40CrMo恒

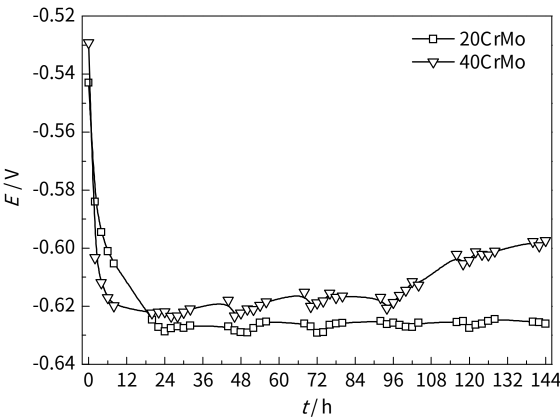


图3 20CrMo和40CrMo牺牲阳极恒电流保护17-4PH不锈钢实验中的工作电位-时间曲线

Fig.3 Working potential-time curves of 20CrMo and 40CrMo sacrificial anodes in protecting 17-4PH stainless steel by constant current test

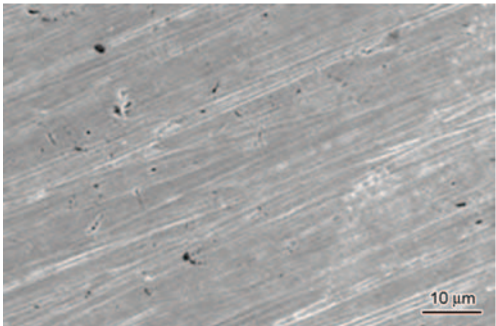


图4 17-4PH不锈钢在恒电流实验前的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of cathode 17-4PH stainless steel before constant current test

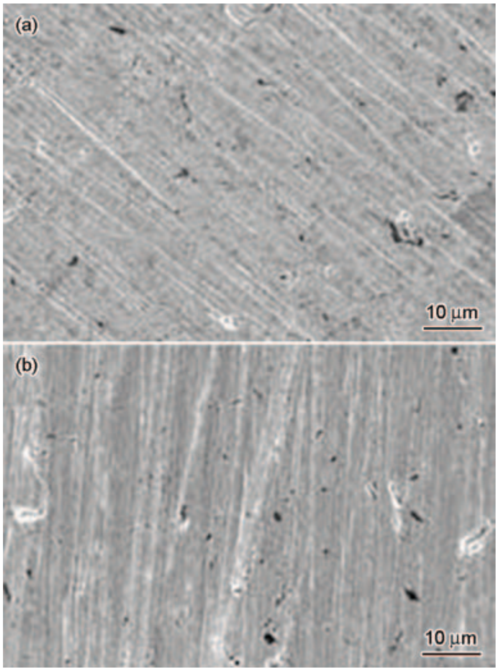


图5 17-4PH不锈钢在铁基牺牲阳极恒电流实验后的阴极表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of cathode 17-4PH stainless steel protected by 20CrMo (a) and 40CrMo (b) in constant current test

表2 铁基牺牲阳极恒电流实验的电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of Fe-based sacrificial anodes in constant current test

Sample	Mass loss g	Electric quantity A·h	Effective current capacity / A·h·kg^{-1}	Theoretical current capacity / A·h·kg^{-1}	Current efficiency %
20CrMo	0.0730	0.0648	887.7	958.7	92.6
40CrMo	0.0780	0.0648	830.8	960.0	86.5

电流实验后的高倍表面形貌。可以看出，在40CrMo牺牲阳极保护下的17-4PH阴极表面分布着大量尺寸较大的白色颗粒，而在20CrMo保护下的阴极表面仅有少量微小白色球状颗粒存在，能谱分析结果表明这种圆球状颗粒为基底氧化物，也证明了在40CrMo保护下的17-4PH阴极表面的氧含量要远高于在20CrMo保护下的17-4PH阴极表面的氧含量。这可能是因为两种牺牲阳极的输出电量不同。相比40CrMo，20CrMo具有更大的输出电量，因此可以释放出更多的电子来保护17-4PH不锈钢阴极，从而抑制了17-4PH不锈钢的氧化。

3.3 自放电实验

自放电实验由于没有外加电流，可以反映牺牲阳极真正的电化学性能。图7a和b分别为20CrMo和40CrMo牺牲阳极自放电保护17-4PH不锈钢的工作电位-时间曲线和工作电流-时间曲线。从图7a中可以看出，实验开始的10 h内，阳极的工作电位迅速负移，随后趋于稳定，仅有小幅度波动。在自放电实验后期 (约100 h)，40CrMo阳极的工作电位出现了明显的正移，而20CrMo阳极的工作电位在整个自放电实验过程中一直都很稳定，且其数值更负。忽略溶液电阻的影响，实验测得的牺牲阳极的工作电位可认为是阴极金属的工作电位。17-4PH不锈钢的自腐蚀电位为−151 mV，20CrMo和40CrMo牺牲阳极保护后的阴极电位分别为−640和−630 mV左右，电位负移量接近500 mV，参照铜合金阴极保护电位小于450 mV的要求[17]，20CrMo和40CrMo对17-4PH不锈钢均可达到这一要求，而20CrMo阳极保护后的工作电位更负，说明其保护效果更好。

从图7b中可以看出，两种牺牲阳极的工作电流大小及波动幅度均差别不大，说明其工作电流的稳定性差别不大。还可以看出，两种牺牲阳极的工作电流均出现了上下波动的现象。分析认为牺牲阳极在溶解过程中，牺牲阳极的表面形成了一层致密的内锈层，主要成分为铬铁羟基氧化物$Cr_xFe_{1-x}OOH$，这种氧化物具有阳离子选择性，使得Cl^-、O^{2-}等阴离子不能到达基底表面，从而减缓了腐蚀，表现为工作电流下降。而随着腐蚀的进行，内锈层脱落，暴露出

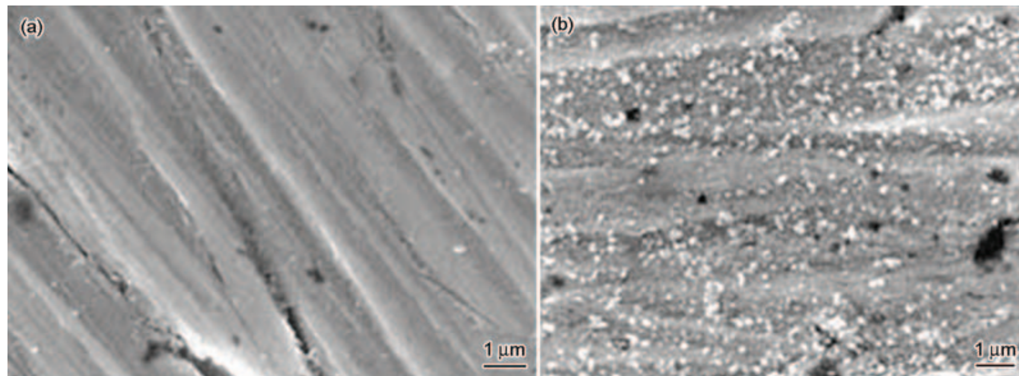


图6 17-4PH不锈钢在铁基牺牲阳极恒电流实验后的表面形貌高倍SEM像

Fig.6 SEM images of surface morphology of 17-4PH stainless steel protected by 20CrMo (a) and 40CrMo (b) in constant current test

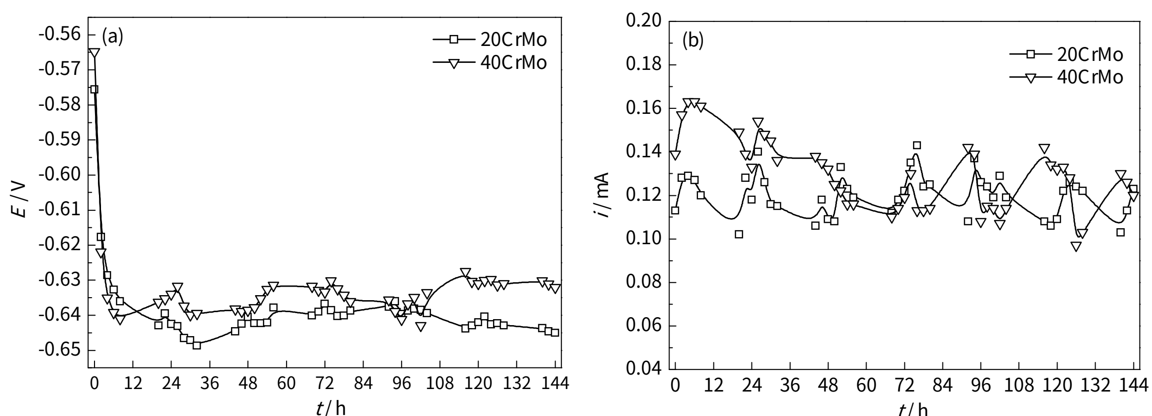


图7 20CrMo和40CrMo自放电保护17-4PH不锈钢实验的工作电位-时间曲线和工作电流-时间曲线

Fig.7 Variations of working potential-time (a) and working current-time (b) of 20CrMo and 40CrMo in protecting 17-4PH stainless steel by self-discharge test

新的基底，腐蚀速度加快，因此工作电流又开始上升，如此往复，出现了上下波动的现象[12]。

表3为两种牺牲阳极的电化学性能数据，在相同的实验时间内，与40CrMo牺牲阳极相比，20CrMo牺牲阳极的失重更小，得到的实际电容量更大，具有更高的电流效率。而40CrMo作为牺牲阳极虽可以释放出比20CrMo稍高的电量，但由于其阳极的失重较多，其实际电容量和电流效率都很小。

图8为20CrMo和40CrMo牺牲阳极在自放电保护17-4PH不锈钢经超声震荡清洗后的表面形貌 (右上角为超声清洗前的表面形貌)，图中浅灰色为牺牲阳极基底材料，深灰色为未脱落的腐蚀产物层。从图中可以看出，牺牲阳极表面均有锈层物质生成，判断为β-FeOOH[12]。40CrMo表面有较多疏松多孔的锈层物质，样品经超声处理后，表面锈层已经清除，但表面仍有较大块的腐蚀产物附着，腐蚀表面凹凸不平。而20CrMo表面附着的锈层物质相对较少，样品经相同的超声处理后，表面锈层已经清除，表面只有少量的腐蚀产物，表面均匀平整，没有明显的蚀坑。由相关文献报道可知，β-FeOOH在高Cl^-环境中具有很高的电化学活性，对牺牲阳极的腐蚀起到促进作用[18-20]。因此，表面附着较少β-FeOOH的20CrMo耐腐蚀性更强，牺牲阳极的溶解更为稳定。20CrMo作为牺牲阳极，在本文腐蚀介质中均匀腐蚀，腐蚀产物易脱落，可满足牺牲阳极材料对腐蚀均匀性的要求。

图9为17-4PH不锈钢在20CrMo和40CrMo自放电保护实验后阴极表面形貌。与图4所示的未腐

表3 铁基牺牲阳极自放电实验的电化学性能

Table 3 Electrochemical performance of Fe-based anodes in the self-discharge test

Sample	Mass loss g	Electric quantity A·h	Effective current capacity / A·h·kg^{-1}	Theoretical current capacity / A·h·kg^{-1}	Current efficiency / %
20CrMo	0.0210	0.0167695	798.5	958.7	83.3
40CrMo	0.0260	0.0168947	649.8	960.0	67.7

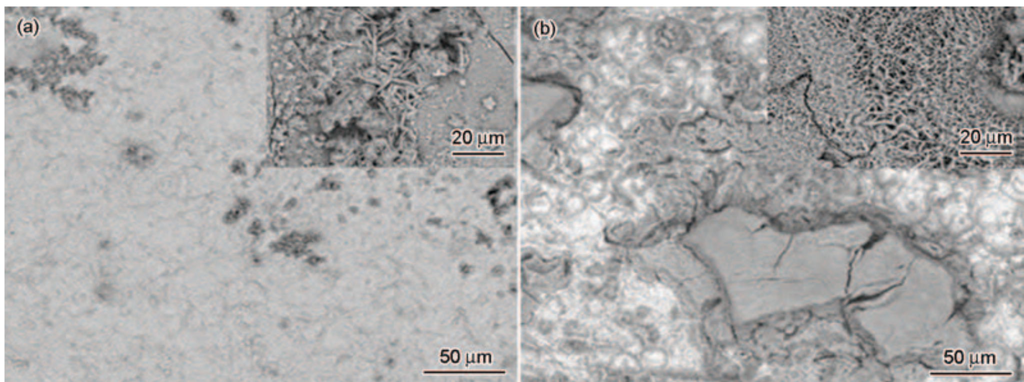


图8 20CrMo和40CrMo牺牲阳极自放电保护17-4PH不锈钢实验后的表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of 20CrMo (a) and 40CrMo (b) sacrificial anodes in protecting 17-4PH stainless steel by self-discharge test

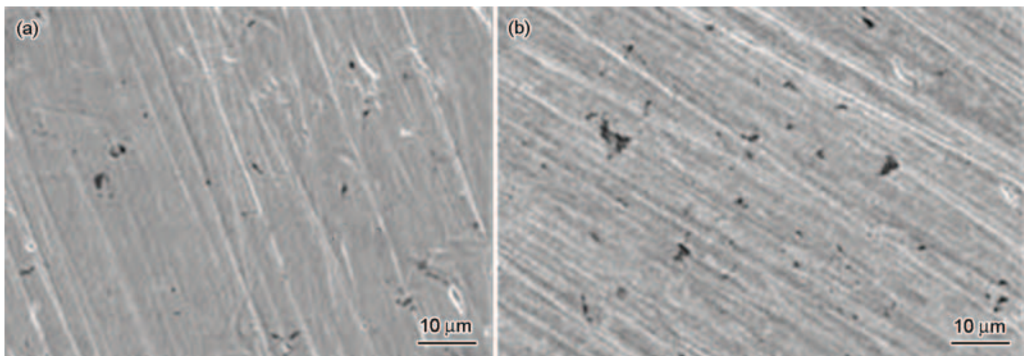


图9 17-4PH不锈钢在铁基牺牲阳极自放电保护实验后的阴极表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of cathode 17-4PH stainless steel protected by 20CrMo (a) and 40CrMo (b) in self-discharge test

蚀不锈钢阴极表面相比，这两种牺牲阳极保护下的17-4PH不锈钢阴极表面均出现轻微的点蚀。在40CrMo保护下的17-4PH不锈钢腐蚀较为严重：点蚀坑数量较多且蚀坑较深。而在20CrMo保护下的17-4PH不锈钢表面仅有少量的点蚀痕迹，表明其对17-4PH不锈钢具有较好的牺牲阳极保护性能。

4 结论

20CrMo和40CrMo作为牺牲阳极对17-4PH不锈钢具有500 mV左右的驱动电位。在恒电流和自放电实验过程中，20CrMo均具有比40CrMo更加稳定、更负的工作电位，具有更大的电流效率，且20CrMo的阳极极化较小；20CrMo自放电保护的17-4PH不锈钢点蚀更轻、点蚀数更少；20CrMo作为牺牲阳极均匀腐蚀，表面的腐蚀产物容易脱落。所以20CrMo具有更好的牺牲阳极性能。

参考文献

[1] 杨世伟, 夏德贵, 杨晓等. 调整处理对17-4PH不锈钢耐海水腐蚀性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2007, S1: 184

[2] 杨晓. 17-4PH不锈钢性能和组织研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2007

[3] 黄桂桥. 不锈钢在海洋环境中的腐蚀 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(9): 392

[4] Johnsen R, Bardal E. Cathodic properties of different stainless steels in natural seawater [J]. Corrosion, 1985, 41(5): 296

[5] 李劲, 邓博, 蒋益明. 不锈钢腐蚀评价技术研究及其应用 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 595

[6] 王顺, 孙虎元, 孙立娟. 海水、淡水中铁基牺牲阳极的性能 [J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(5): 281

[7] 黄佳典, 王茂生. 铁合金牺牲阳极在铜及其合金海水管路中的应用 [J]. 中国修船, 2002, (4): 37

[8] 万冰华, 费敬银, 王少鹏等. 牺牲阳极材料的研究、应用及展望 [J]. 材料导报, 2010, 24(10): 87

[9] 陈丽君, 丁国清, 张波等. 铁基牺牲阳极性能及其对12Cr钢管的阴极保护 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 669

[10] 罗兆红, 王海江. 铁基材料的牺牲阳极性能 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(1): 22

[11] 邓永生. 铁阳极在海水介质中的性能及应用 [A]. 第四届全国腐蚀大会 [C]. 北京, 2003: 92

[12] 田璇. 不锈钢用铁基牺牲阳极的电化学性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015

[13] 孔小东, 朱梅五, 丁振斌等. 铝合金牺牲阳极研究进展 [J]. 稀有金属, 2003, 27(3): 376

[14] 王树森, 梁成浩, 黄乃宝等. 铝基牺牲阳极研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 369

[15] 张秋美, 侯军才, 梁国军. 镁基牺牲阳极研究进展 [J]. 铸造技术, 2010, 31(7): 938

[16] 王树森, 梁成浩, 黄乃宝等. Al-Zn-In-Mg-Ti阳极中Si杂质含量对其电化学性能的影响 [J]. 材料保护, 2014, 47(4): 11

[17] 孙仁兴, 李良, 孙长坤等. 铁合金牺牲阳极材料的研究与应用 [A]. 2009'水环境腐蚀与防护学术研讨会 [C]. 厦门, 2009: 140

[18] 孔涛, 王佳, 钟莲. 组合人工神经网络模型预测海水腐蚀速度的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 58

[19] Nishimura T, Katayama H, Noda K, et al. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions [J]. Corrosion, 2000, 56(9): 935

[20] Stratmann M, Müller J. The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates [J]. Corros. Sci., 1994, 36(2): 327